

## CHROMATING METHOD FOR IMPARTING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE

**Patent number:** JP63218279  
**Publication date:** 1988-09-12  
**Inventor:** SAITO KATSUSHI; MIYAUCHI YUJIRO  
**Applicant:** NIPPON STEEL CORP  
**Classification:**  
- **International:** *B05D3/10; B05D7/14; C23C22/30; B05D3/10; B05D7/14; C23C22/05; (IPC1-7): B05D3/10; B05D7/14*  
- **European:**  
**Application number:** JP19870048819 19870305  
**Priority number(s):** JP19870048819 19870305

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP63218279

**PURPOSE:** To enhance the corrosion resistance of a steel sheet, by coating an aq. acidic soln. contg. the water-soluble chromium compd. consisting essentially of trivalent chromium, an inorg. colloidal compd., and an inorg. anion on the steel surface, and then drying the soln. **CONSTITUTION:** The aq. acidic soln. contg. the water-soluble chromium compd. consisting essentially of trivalent chromium, an inorg. colloidal compd., and an inorg. anion is prepared. The aq. acidic soln. is coated on the metal surface, and then dried to obtain a chromate film having excellent corrosion resistance. As an alternative method, a  $\geq 2$ -valent metal ion is incorporated into the above-mentioned aq. acidic soln., and the obtained aq. acidic soln. can be used. Silica sol is preferably used as the inorg. colloid, and the ions of phosphoric acid and condensed phosphoric acid are preferably used as the anions. The ions of Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cu, Bi, etc., are exemplified as the metal ions.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-218279

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 05 D 3/10  
7/14

識別記号

庁内整理番号

M-6122-4F  
Z-8720-4F

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 耐食性に優れたクロメート処理方法

⑮ 特 願 昭62-48819

⑯ 出 願 昭62(1987)3月5日

⑰ 発 明 者 齊 藤 勝 士 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

⑱ 発 明 者 宮 内 優 二 郎 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 吉 島 寧

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性に優れたクロメート処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 3価クロムを主分とする水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機アニオンを含む酸性水溶液を金属表面に塗布したのち、乾燥することを特徴とする耐食性に優れたクロメート処理方法

(2)  $Cr^{3+}/(Cr^{3+}+Cr^{6+})$  が0.7以上の水溶性クロム化合物無機コロイド化合物としてシリカゾル、無機アニオンとしてリン酸もしくは縮合リン酸イオンを使用する特許請求範囲第1項記載の耐食性に優れたクロメート処理方法

(3) 3価クロムを主成分とする水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機アニオンを含み且つ、2価以上の金属イオンを含有する酸性水溶液を金属表面に塗布したのち、乾燥することを特徴とする耐食性に優れたクロメート処理方法

(4) 金属イオンとして、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Sb^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ の一種以上を含む特許請求範囲第3項記載の耐食性に優れたクロメート処理方法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は亜鉛もしくは亜鉛合金メッキ鋼板、アルミメッキ鋼板の耐食性に優れたクロメート処理方法に関するものである。

(従来技術)

クロメート処理は亜鉛メッキ鋼板、アルミメッキ鋼板の腐食防止および塗装下地処理として広く使われている。特に近年は材料価格の値上り分を製品コスト内で抑える必要から、従来塗装部品として使われている部品を、耐食性の表面処理鋼板に替え、無塗装化する動きが活発である。従って、従来のクロメートの使命であつた製造からユーザーまでの一次防錆的なものから、ユーザー後の高耐食性までも要求されている。鉄鋼メーカーはこ

## 特開昭63-218279(2)

の要求に対して、種々の工夫したクロメートを開発しクロメートの付着量を上げ提供して来た。しかしながら、塗装省略用途に最も重要な事は外観にある。従来のクロメートでは必ずしも高耐食性を確保しながら均一な色調、むらのない外観を得ることが出来ず、家電等のユーザーからより高級感のある高耐食性クロメートが要求されている。本発明はこのように目的に即したクロメートの処理方法を提供するものである。

均一外観は無色で透明度の良いものに得られやすく、この種のクロメート製品としてはユニクロムメッキと呼ばれるクロメート処理電気亜鉛メッキがある。この方法は光沢のある電気亜鉛メッキを無水クロム酸/硫酸/硝酸を主成分とするエツチング性のクロメート浴中に浸漬して有色のクロメート被膜を形成させ水洗したのち、アルカリ溶液中に浸漬して、可溶性のクロメート成分( $\text{Cr}^{6+}$ 主体の有色被膜成分)を除いて無色化したものである。ユニクロムメッキは外観が優れているが $\text{Cr}^{6+}$ が少いため耐食性が不充分である。

メート処理方法特開昭57-174489の無水クロム酸とシリカゾルとリン酸およびコバルトイオンを含む水溶液を用いる塗布型のクロメート処理方法が公開されている。しかしながら、これらの技術は水溶液中のクロム化合物が6価クロムで構成されているため、有色被膜が出来易く、外観の均一化が難しい問題がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は塗装省略用途を目的とした外観の均一な無色系統の耐食性に優れたクロメート処理方法を提供するものである。これ迄のクロメート処理方法は耐食性重点の観点から六価クロム例えば無水クロム酸( $\text{CrO}_3$ )を主成分とするクロメート処理液を用いて目的を達成して来た。三価クロム主体のものは耐食性が不足するため還元率( $\text{Cr}^{3+}/(\text{Cr}^{3+}+\text{Cr}^{6+})$ )は0~0.4で構成されている。しかしながら今日のように出来る丈低コストで品質の良い製品を強て求められ、塗装省略用の後処理鋼板が脚光を浴びる時代である。塗装省略用途は当然従来の塗装製品並の外観と耐久性が要求される。

クロメート処理には大きく分けて、クロメート処理後水洗するエツチングクロメート、電解後水洗する電解クロメートおよび塗布後加熱硬化塗布クロメートがある。これらの内、塗布クロメートは設備が簡単で排液や水処理が軽減される利点があり、且つ品質的に優れているため連続メッキラインのクロメート処理として主流になっている。公知の技術としては、シリカゾルとクロム酸の水溶液を用いる特公開42-14050、シリカ粉末と部分還元した水溶液を金属表面に塗布し乾燥する特開昭52-17340および特開昭52-17341、シリカの粒径を規定した特公開61-1508、ホワイトカーボンを用いる特開昭53-92339がある。これらの公知技術は保存又は輸送中の白錆防止としては優れているが、近年のクロメートに対する要求水準に対しては不満足である。

又、特公開60-18751に無水クロム酸とケイ酸コロイドにピロリン酸を加えた処理液を用いる亜鉛メッキおよび合金化処理した塗布型のクロ

この意味で6価クロム主成分型のクロメート処理被膜は6価クロムの着色度(赤橙色~ゴールド)のため均一化に多大の努力が必要である。低コスト製品には製造ラインで大量に歩留り良く製造することが不可欠である。本発明は従来の6価クロム主成分型の処理浴から脱却し3価クロム主成分型の無色の耐食性クロメート処理方法の開発に成功したものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は塗装省略用途に用いる耐食性に優れた無色透明のクロメート処理方法を提供するものであり以下の方法に要約できる。すなわち、

(1) 3価クロムを主成分とする水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機アニオンを含む酸性水溶液を金属表面に塗布したのち、乾燥することを特徴とする耐食性に優れたクロメート処理方法

(2)  $\text{Cr}^{3+}/(\text{Cr}^{3+}+\text{Cr}^{6+})$ が0.7以上の水溶性クロム化合物無機コロイド化合物としてシリカゾル無機アニオンとしてリン酸もしくは縮合リン酸イ

## 特開昭63-218279(3)

オンを使用する第1項記載の方法

(3) 3価クロムを主成分とする水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機アニオンを含み且つ、2価以上の金属イオンを含有する酸性水溶液を金属表面に塗布したのち、乾燥することとを特徴とする耐食性に優れたクロメート処理方法

(4) 金属イオンとして、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$  の一種以上を含む第3項記載の方法である。

クロム化合物、無機コロイド化合物および無機アニオンで構成されるか、又は更に前記のものに2価以上の金属イオンを含有させて構成される。酸性水溶液を金属表面に塗布したのち乾燥するものである。クロム化合物は3価のクロムを主成分とする。本発明浴では、著るしい耐食性を低下させることなく6価クロムを減少させることが出来還元率(水溶液中の $Cr^{3+}/(Cr^{3+}+Cr^{6+})$ の割合)の増加に伴い無色の皮膜を得ることが出来る。好ましい範囲は還元率が0.7~1.0である。0.7以上

い品質が得られる。これらの化合物を複合させても良い。

添加量としては全クロムイオンを無水クロム酸( $CrO_3$ )換算に対して0.5~3.0が好ましい。3超は密着加工性に於て劣化の傾向が見られるためである。無機アニオンとしてはリン酸イオン、結合リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、フッ素イオン、フッ素錯イオンが使用される。特にリン酸および結合リン酸イオンが優れている。

結合リン酸化合物は、Pが2個以上結合した $P_2O_7^{2-}$ 、 $P_3O_{10}^{4-}$ 、 $P_4O_{13}^{6-}$ 、 $P_5O_{15}^{8-}$ のポリリン酸と言われる酸や、2価以上の金属塩即ち、アルカリ土類金属塩例えばカルシウム塩、マグネシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩やその他の金属塩( $Al^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ )である。又、金属イオンはリン酸もしくはポリリン酸もしくはクロメート浴に酸化物、水酸化物、炭酸塩の形で加えても溶解しても良い。有機とリン酸の結合したフィテン酸類も本

で殆んど無色化するが1.0では殆んど下地のメッキ金属の色調となり、均一の皮膜を簡単に得ることが出来る。耐食性はJIS Z 2371 規定の塩水噴霧試験の連続法で評価し電気亜鉛メッキ鋼板に処理した場合72時間で白錆の発生を認めなかった。クロム化合物の供給は次の方法を用いる。1) 高濃度の無水クロム酸水溶液に無機アニオンを加え、有機還元剤、無機還元剤を少量づつ加えて、3価クロムイオンを得る方法還元剤としてはでん粉、糖類、アルコール等の有機物ヒドラジン、次亜リン酸、亜リン酸、チオ硫酸、亜硫酸等の無機還元剤を用いる。

2) 3価クロム化合物を加える方法。3価クロムはリン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、有機酸塩を水溶液化して用いる。

クロム化合物だけでは高耐食性の無色透明なクロメートには至らず、無機コロイド化合物と無機アニオンが必要である。無機コロイドとしては、シリカゾルが好ましいが、アルミナゾル、チタン化合物ゾル、ジルコニヤゾルでもシリカゾルに近

発明に含まれる。無機アニオンの添加量はクロム付着量、色調によつて異なるが好ましくは全クロムイオンの無水クロム酸( $CrO_3$ )換算1に対してリン酸イオン、結合リン酸イオンの場合1~5である。他の硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオンは0.05~1.0が好ましい。無機アニオンの量が多すぎるとクロメート被膜が水に溶解し易くなり、吸湿、耐食不良、経時による色調変化、処理工時のメッキとの反応むらが生ずる。少なすぎると耐食性が低下し、無色透明の被膜が得られ難くなる。

次に金属イオンについて述べる。本発明に用いる金属イオンは、2価以上の金属イオン、例えば $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Sb^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 等である。添加量は目的に応じて異なるが無機アニオンとの比がモル比で1以下が好ましい。1モル以上では沈殿が生ずるためである。添加金属の効果は、得られるクロメート皮膜の水に対する不溶解化度を高めより高度の耐食性を与える。又、金属イオンによつてはクロメート皮膜に白や有色の色調を

## 特開昭63-218279 (4)

与えることも出来る。クロメート皮膜が3価クロムで構成されているため無色透明であるため得られる色調は美観なものが得られ易い。

金属イオンの供給方法は、無機アニオンの塩や酸化物、水酸化物、炭酸塩、金属から溶解させる方法が採用できる。

クロメートの付着量としては、目的の外観、耐食性から決められる。一般的には全Cr付着量として20~100mg/m<sup>2</sup> 望ましくは外観と耐食性のバランスが良い30~60mg/m<sup>2</sup> が適当である。塗布の方法は、従来行われている方法で可能である。例えばロールコーター法、絞りロール法、エアナイフ法、パーコーター法、流しぬり、ミスト法等がある。乾燥は公知の方法、例えば熱風乾燥、ガスもしくは電気加熱、赤外線加熱法等を用い板温60℃以上を焼付けるのが望しい。

本発明は次の方法も含まれる。

対象となるメッキ鋼板として電気亜鉛メッキ鋼板および電気亜鉛合金メッキ鋼板例えばNi-Zn, Fe-Zn, Co-Zn, Zn-Sn等の合金メッキ、溶

融メッキ鋼板では溶融亜鉛メッキ鋼板、溶融亜鉛合金メッキ鋼板例えばZn-Al, Zn-Fe, Zn-Mg等の合金メッキ鋼板、溶融アルミメッキ鋼板、ターンメッキ鋼板を用いることができる。

本発明を用いて各種メッキ鋼板をクロメート処理後、薄い有機被膜や無機皮膜を被覆するケースも本発明に含まれる。

## (作用)

本発明の特徴である3価クロムを主体とするクロメート被膜の耐食性および無色透明化の作用について以下述べる。

本発明においては、酸性および6価クロムが少い浴組成のためメッキ表面と塗布液間で化学反応が生じ易く、メッキの溶解に伴う界面のpH上昇によつて難溶性の被膜を下層に形成する。上層にはクロムと無機アニオンおよびシリカからなる皮膜が加熱により重合化して被膜を形成する。特に無機アニオンとしてリン酸を用いると、リン酸とシリカおよびクロム酸化物が配位結合し、耐食性に優れた無機皮膜を形成する。塩水噴霧試験の如き

環境にさらされると外部から腐食イオン(塩素イオン、水、酸素)が侵入するが、メッキ表面に形成した皮膜はこれらのイオンの遮断皮膜として作用し、侵入したイオンを吸着、腐食した亜鉛イオンをリン酸塩で固定化し封鎖する。

無色透明化のメカニズムは、皮膜が3価クロム主体であること、及び3価クロムとシリカおよびリン酸からなる皮膜が透明度の高い皮膜であるためである。

第1図はでん粉を用いてクロム酸を還元し還元率の異なるクロメート浴(組成CrO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=50/100/50g/L)を電気亜鉛メッキ鋼板にナチュラルコーターにて塗布し、熱風にて板温60℃に焼付乾燥して得たクロメート処理電気亜鉛メッキ鋼板の還元率と外観の関係を示したものである。図中の曲線(1)は黄色度(YI) (2)は白色度(W)との関係を示したものである。YI, Wは、JIS Z 8721で規定されたスペクトルの三刺激値を色差計を用いて測定し、 $YI = 100 (1.28X - 1.06Z) / Y$ ,  $W = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$  で計算し

たものである。YI値の数値が大きいほど黄色W値の数値が大きいほど白いことを意味する。

第1図から明らかな如く、クロムの還元率が高い(3価クロム比が多い)ほど黄色度の低いW値の大きい白い外観のクロメート処理亜鉛メッキ鋼板が得られる。特に還元率が0.7以上で急激に無色化する。還元率の高い0.7以上の皮膜は付着量を上げても無色であるが還元率の低いクロメート浴の場合付着量増に伴い着色する。耐食性に関しては第1図の全試料が塩水噴霧試験72時間で白錆発生なく良好であった。

## (実施例)

## 実施例1

無水クロム酸350g、濃リン酸35g、水750gの水溶液(A)を建浴し別に第1表に示すでん粉と水のスラリーを作成し、それぞれを90℃に加熱した。水溶液(A)にでん粉スラリーを少量ずつ加えて反応させ、10時間後Cr<sup>6+</sup>およびCr<sup>3+</sup>を分析し第1表に示す還元率を有するクロメート浴を得た。

## 特開昭63-218279 (5)

得られた浴を無水クロム酸 ( $\text{CrO}_3$ ) 換算で35  
gになるように分取し、これにシリカゾルを $\text{SiO}_2$   
として70gおよび水を加えて $\text{CrO}_3$  ( $\text{CrO}_3$  換算の  
還元したクロメート浴) /  $\text{H}_3\text{PO}_4$  /  $\text{SiO}_2 = 35/45$   
/70 g/Lの組成の処理液を得た。

この処理液をナチュラルコーターを用いて電気亜  
鉛メッキ鋼板(目付量20g/m<sup>2</sup>)に塗布したの  
ち200℃の熱風で板温60℃に加熱乾燥しクロ  
メート処理メッキ鋼板を得た。

評価は外観として目視による均一性、色差計で黄  
色度(YI値)、白色度(W値)を測定した。付  
着量は全付着Crを蛍光X線で測定した。耐食性は  
平板のエッジを密ロウでシールしたのち塩水噴霧  
試験72時間実施し発生した白錆等の錆を面積率  
で目視評価した。

№1～3は6価クロム比の高いクロメート浴成分  
で構成され、Cr付着量が50mg/m<sup>2</sup>以上ではYI  
値、W値共に本発明の№4～9に比べ高く有色で  
ある。№1は特にエンタング力が強く反応むらが生  
じていた。№4～7は本発明の全Cr付着量が50

第1表

テスト №	区 分	浴 組 成 g/L				還元率	T. Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	均一性	YI	W	耐食性(68T72hr) (%)
		$\text{CrO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	でん粉	シリカ						
1	比較例	35	35	0	70	0	51	不均一	15	64	0
2	"	"	"	1.8	"	0.2	50	"	7	64	0
3	"	"	"	3.5	"	0.4	52	均 一	-2	64.5	0
4	本発明の良好例	"	"	6.4	"	0.7	50	均一・光沢外観	-7	68.1	0
5	"	"	"	7.3	"	0.8	49	"	-8	68.5	0
6	"	"	"	8.2	"	0.9	53	"	-9	69.0	0
7	"	"	"	9.2	"	0.98	54	"	-9.5	70.0	0
8	"	"	"	"	"	"	75	"	-9.0	70.0	0
9	"	"	"	"	"	"	90	"	-8.7	69.2	0

## 特開昭63-218279(6)

mg/m<sup>2</sup> 近傍の結果、№8、9はCr付着量75、90mg/m<sup>2</sup>の例である。いずれも外観が無色透明で光沢があり、耐食性についても耐食クロメートの品質を備えている。

## 実施例2

実施例1の№4、5および6の条件の内、第2表に示した無機コロイド化合物を含有させたクロメート浴を同様に処理して評価した。結果を第2表に示す。

№10~14は、還元率0.7のクロメート浴に無機コロイドとしてコロイダルチタン、コロイダルジルコニヤ、硫酸ジルコニウム、重リン酸アルミニウムを加えたものでいずれも無色の光沢外観を得た。耐食性も良好であつた。№12はシリカを含まない浴であるが品質は良かったが浴の粘度が上がり、濃度を1/2に希釈して処理する必要があつた。№15~17は、還元率0.8、0.9および1.0の浴にコロイダルチタンを加えて処理したもので品質は外観、耐食性いずれも良好の結果を得た。

第2表

№	本区分	浴 組 成 (g/l)					還 元 率	Cr 付着量 mg/m <sup>2</sup>	Y I	W	SST72hrs 錆 (%)
		CrO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	でん粉	無機コロイド						
					SiO <sub>2</sub>	他					
10	本発明	3.5	3.5	6.4	7.0	ZrO <sub>2</sub> 1.0	0.7	5.1	-7	68	0
11	"	"	"	"	"	TiO <sub>2</sub> 1.0	"	5.2	-7	68	0
12	"	12.5	12.5	3.2	0	TiO <sub>2</sub> 7.0	"	5.4	-8	69	0
13	"	3.5	3.5	6.4	7.0	硫酸ジルコニウム1.0	"	5.1	-7	68	0
14	"	"	"	"	7.0	重リン酸アルミニウム1.0	"	5.2	-8	69	0
15	"	"	"	7.3	7.0	TiO <sub>2</sub> 1.0	0.8	5.3	-9	69	0
16	"	"	"	8.3	7.0	"	0.9	5.3	-9	70	0
17	"	"	"	9.2	7.0	"	1.0	5.4	-10	71	0

## 特開昭63-218279(7)

## 実施例3

第3表に示す3価および6価のクロム化合物および金属化合物と無機アニオンおよびシリカゾルで構成されるクロメート液を実施例1と同様に処理して試料を作成したのち評価し第3表の如き結果を得た。

本実施例は3価のクロムの供給をリン酸クロム( $\text{CrPO}_3$ )およびフッ化クロム( $\text{CrF}_3$ )として溶解したものである。№18は5価クロムとして無水クロム酸( $\text{CrO}_3$ )を加え還元率を0.9としたもので無色で耐食性のあるクロメート皮膜を得た。№19は $\text{Ca}^{2+}$ を加えたもので同様に良い結果を示した。№20は№19に $\text{CrO}_3$ を加えたもの、№21は $\text{Ni}^{2+}$ を含有させた例、№22は、 $\text{Ni}^{2+}$ および $\text{CrO}_3$ を加えた浴の例でいずれも無色の外観を得た。又、№23は無機アニオンとしてポリリン酸(縮合リン酸)を加えた例である。№24-26はフッ化クロムの例で $\text{CrO}_3$ を加え更に $\text{Mg}^{2+}$ (№25)リン酸(№24、25)、ポリリン酸(№26)を含む浴で処理したものである。いづ

第3表

№	区分	浴組成 g/L					還元率	Cr付着量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	YI	W	SST. 72hr 備考
		$\text{Cr}^{3+}$ 化合物	$\text{CrO}_3$	金属化合物	無機アニオン	$\text{SiO}_2$					
18	本発明	$\text{CrPO}_3$ 60	5	0	$\text{H}_2\text{PO}_4$ 80	50	0.9	50	-9.6	69	0
19	"	"	0	$\text{CaO}$ 5	"	"	1.0	51	-10	70	0
20	"	"	5	"	"	"	1.0	52	-10	69	0
21	"	"	"	$\text{NiCO}_3$ 5	"	"	1.0	51	-10	69	0
22	"	"	10	"	"	"	0.8	51	-9.2	68	0
23	"	"	"	"	ポリリン酸 20	"	0.8	52	-10	70	0
24	"	$\text{CrF}_3$ 60	5	0	25	70	0.9	53	-10	70	0
25	"	"	5	$\text{MgO}$ 5	"	"	"	52	-10	70	0
26	"	"	5	"	ポリリン酸 10	"	"	52	-10	70	0



## 特開昭63-218279(8)

れも無色の耐食性の優れたクロメート処理メッキ鋼板を得た。

## 実施例 4

実施例 1、例 7 の条件浴に  $MgO$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Sr(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $CoCO_3$ 、 $BaCO_3$  を別々に 5 g/l 加えた浴を作成し同条件で電気亜鉛メッキ鋼板に処理した。得られたクロメート処理メッキ鋼板は YI 値が -9.0 以下で W 値 70 以上の無色の皮膜で耐食性についても塩水噴霧試験 72 時間で白錆の発生を認めなかった。

## 実施例 5

実施例 1 の例 4 の条件でメッキ鋼板として、Al-81 の溶融アルミ合金メッキ鋼板、通常レベルの溶融亜鉛メッキ鋼板、5% Al-Zn、溶融金属メッキ鋼板および電気メッキ鋼板として 12% Ni-Zn 合金メッキ鋼板、20% Fe-Zn 合金メッキ鋼板に処理した。メッキ量は厚みとして溶融系が 10 μm 電気メッキは 5 μm で行つた。いずれも殆んど無処理板の黄色度差（処理前後の YI 値）が 1.0 以下の無色のクロメート処理メッキ鋼板を得た。

## (発明の効果)

本発明は前述した如く塗装省略鋼板として、品質を維持しながら低コスト製品を供給する目的に合致するものであり、家電製品、自動車等の部品の低コスト化に貢献する。又、無色透明の皮膜の特性を利用することにより色調の変化を恐れる各種の薄色鋼板の後処理技術としても効果が期待できる。

更に 6 価クロム主成分型の従来クロメートに比べ低公害型の皮膜であり、無公害で耐食性のある化成処理としての価値がある。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は電気亜鉛メッキ鋼板に処理したクロメート浴中の全 Cr と  $Cr^{3+}$  の割合（還元率）と色調の関係を示したものである。曲線(1)は黄色度の尺度である黄色度曲線(2)は白色度を示したものである。還元率が 1 に近いほど YI 値の低い W 値の高い外觀になる。特に 0.7 以上で急激に改善される。

代理人 弁理士 吉 島 享



第 1 図

